

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

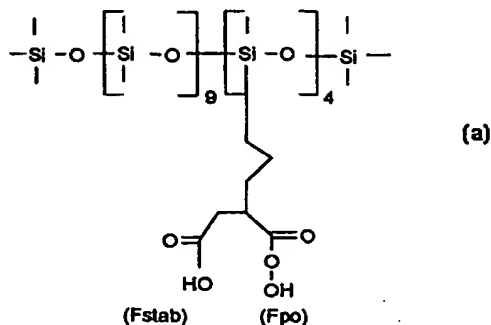


## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> :</b> <b>C08G 77/38</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 00/34360</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 15 juin 2000 (15.06.00)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR99/02984 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 1er décembre 1999 (01.12.99) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 98/15715 9 décembre 1998 (09.12.98) FR <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> DROMARD, Adrien [FR/FR]; 24, rue Vendôme, F-69008 Lyon (FR). MIGNANI, Gérard [FR/FR]; 2, avenue des Frères Lumière, F-69008 Lyon (FR). GAMBUT, Lucile [FR/FR]; 71, rue Ney, F-69006 Lyon (FR). DALLEMER, Frédéric [FR/FR]; 7, cours Gambetta, F-69003 Lyon (FR). <b>(74) Mandataire:</b> FABRE, Madeleine-France; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>

**(54) Title:** PEROXIDISED POLYORGANOSILOXANES (POS), ONE OF THE METHODS FOR PREPARING THEM AND THEIR USES AS BLEACHING AGENT IN DENTAL COMPOSITIONS

**(54) Titre:** POLYORGANOSILOXANES (POS) PEROXYDES, L'UN DE LEURS PROCÉDES DE PRÉPARATION ET LEURS UTILISATIONS NOTAMMENT A TITRE D'AGENT DE BLANCHIMENT DANS DES COMPOSITIONS DENTAIRES

**(57) Abstract**

The invention concerns polyorganosiloxanes (POS) grafted with peroxide functions and functions stabilising the latter. Said stabilised peroxidised POS are designed to form a novel oxidising system useful as bleaching agents, for example or dental or detergent compositions. The invention aims at and succeeds in providing peroxygenated bleaching agents more stable and more efficient than those known in prior art. The inventive stabilised and peroxidised POS correspond for example to the formula (a). The invention also concerns a method for making said peroxidised POS, the precursors thereof and their uses as bleaching agents in dental compositions (toothpaste or detergent compositions).

(57) Abrégé

L'invention concerne des polyorganosiloxanes (POS) greffés par des fonctions peroxydes et des fonctions stabilisantes de ces dernières. Ces POS peroxydés, stabilisés ont vocation à former un nouveau système oxydant utilisable dans le blanchiment, par exemple dentaire ou lessiviel. Le but visé et atteint par l'invention est de fournir des agents de blanchiment du genre peroxygénés, plus stables et plus efficaces que ceux connus jusqu'alors. Les POS peroxydés et stabilisés de l'invention répondent par exemple à la formule (a). L'invention concerne également un procédé de fabrication de ces POS peroxydés, des précurseurs de ceux-ci ainsi que leurs utilisations à titre d'agents de blanchiment des compositions dentaires (dentifrices ou lessiviels).

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun		démocratique de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

**POLYORGANOSILOXANES (POS) PEROXYDES, L'UN DE LEURS  
PROCEDES DE PREPARATION ET LEURS UTILISATIONS  
NOTAMMENT A TITRE D'AGENT DE BLANCHIMENT DANS DES  
COMPOSITIONS DENTAIRES**

5 Le domaine de l'invention est celui des systèmes peroxydés applicables notamment dans le blanchiment, la désinfection, le nettoyage, l'initiation de polymérisations (par exemple radicalaire) ou de réactions d'époxydation. Les propriétés oxydantes de ces systèmes sont plus particulièrement appréciées dans les applications de blanchiment notamment dentaire (e.g. dentifrices) ou lessiviel.

10 Les systèmes peroxydés visés dans le cadre du présent exposé sont des polymères fonctionnalisés.

La présente invention concerne des polyorganosiloxanes (POS) peroxydés ainsi que l'un de leurs procédés de préparation.

15 L'invention se rapporte également à des précurseurs silicones de ces POS peroxydés.

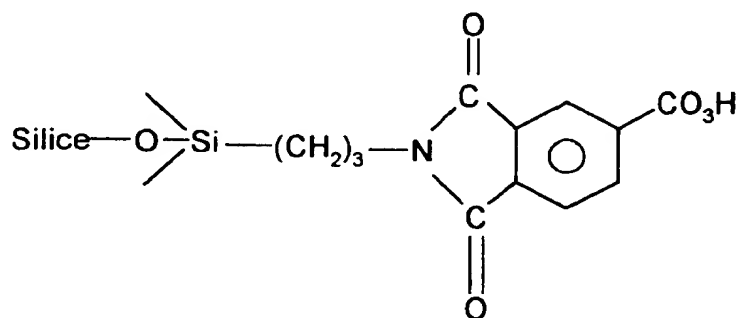
Enfin, la présente invention comporte un aspect application qui comprend l'utilisation des POS peroxydés selon l'invention comme ingrédient actif en blanchiment, désinfection, nettoyage et initiation de réactions chimiques. Plus précisément, l'invention vise des compositions dentaires, par exemple dentifrices, ou lessiviellles comprenant les POS peroxydés comme agent de blanchiment.

20 Il est connu dans le domaine du blanchiment, en particulier du blanchiment dentaire, d'utiliser le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  ou ses persels (percarbonates, perborates, peroxydes de calcium). Dans la suite du présent exposé,  $H_2O_2$  désignera l' $H_2O_2$  en tant que telle et ses persels. Les inconvénients de l'eau oxygénée ne sont pas  
25 négligeables. En premier lieu,  $H_2O_2$  doit être employée en forte concentration pour être efficace. Ce point est particulièrement gênant compte tenu de l'agressivité de l' $H_2O_2$ . En second lieu, on sait que l'action de blanchiment est liée à l'effet donneur d'oxygène. Or cet effet n'est pas l'effet prépondérant que l'on peut obtenir avec l'eau oxygénée. Cette dernière se comporte essentiellement comme un promoteur de  
30 radicaux libres deletères, qui ne participent pas à la fonction blanchiment et qui auraient même plutôt tendance à la contrarier. En troisième lieu, l'eau oxygénée a pour inconvénient d'être instable.

Il existe donc un besoin clairement identifié pour un substitut du peroxyde d'hydrogène pour ces applications dans le domaine du blanchiment et en particulier du  
35 blanchiment dentaire (dentifrices).

Pour tenter de résoudre la problématique sus-visée, il a été proposé dans le brevet US N° 5 698 326 des composés peracides constitués par un support

inorganique formé par de la silice et porteur de fonctionnalités peracides. Ces composés peuvent être obtenus en faisant réagir de la silice substituée par un reste siloxylalkylaminé avec un anhydride triméllitique dont on oxyde ensuite la fonction carboxylique du noyau benzyle, pour la transformer en fonction peracide. Cela correspond à la formule suivante :



Selon ce brevet, le greffage de la fonction peracide sur le support inorganique en silice, est sensé permettre une stabilisation de la fonction peracide. En réalité, il s'avère que cette stabilité pourrait encore être améliorée. En outre, il est à craindre que ces silices peroxydées soient difficilement dispersibles dans des compositions relativement visqueuses telles que les dentifrices.

La demande de brevet européen N° 796 874 concerne un procédé pour la préparation de polymères comprenant des groupes peroxyкарбоxyliques. Ces polymères peroxyкарбоxyliques sont plus précisément des copolymères de N-vinylpyrrolidone / anhydride maléique. Le peroxyde d'hydrogène que l'on fait réagir avec ce copolymère permet la transformation des carboxyles issus de l'anhydride en fonctions peroxyкарбоxyliques. Les performances de ces copolymères peroxyкарбоxylés, en terme de blanchiment, ne sont pas révélées par cette demande de brevet. Par ailleurs, il semble que dans l'application blanchiment dentaire, les copolymères peroxyкарбоxylés manquent de sélectivité vis-à-vis des dents. En outre, on peut craindre des problèmes d'instabilité pour des applications blanchiment dentaire de ces copolymères.

La demande de brevet PCT WO 97/02 011 divulgue des compositions orales dentaires comprenant des ingrédients classiques tels que des abrasifs, des liants, des humectants, des surfactants, des sources d'ions fluor ou autres édulcorants, ainsi que deux autres ingrédients essentiels à savoir, d'une part, un aminoalkylsilicone tel qu'un polydiméthylsiloxane comprenant des motifs aminoalkyles du type propylamino-éthylamine dans les chaînes et à leurs extrémités et, d'autre part, un polydiméthylsiloxane comportant des groupements pendants de type polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène et ayant une action de surfactant.

Il n'est nullement question dans ce document de polyorganosiloxanes fonctionnalisés par des motifs peroxydes. Cette composition orale est présentée comme ayant des propriétés anti-plaque et anti-bactérienne améliorée, qui complètent d'excellentes performances de nettoyage. Cette composition orale peut également comprendre des agents de blanchiment appartenant à la famille des sels inorganiques de peracides (persulfates, perborates, percarbonates et peroxydes métalliques).

Ces compositions orales ne donnent pas satisfaction en matière de stabilité, de toxicité, de sélectivité vis-à-vis des dents et d'efficacité de blanchiment par oxydation.

Dans un tel état de la technique, l'un des objectifs essentiels des inventeurs fut de mettre au point un nouveau système oxydant utilisable notamment dans le blanchiment, par exemple dentaire ou lessiviel, dans la désinfection, dans le nettoyage ou dans l'initiation de réactions chimiques, ce système oxydant de type peroxydé se devant d'être plus stable et plus efficace que les systèmes connus de l'art antérieur.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un système de blanchiment peroxydé notamment pour les applications de blanchiment dentaire qui permette de contrôler la réactivité de la fonction peroxyde, de manière à limiter autant que faire se peut sa transformation en radicaux libres agressifs.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un système de blanchiment peroxydé utilisable notamment en blanchiment dentaire et doué d'une stabilité au stockage significativement améliorée.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un système de blanchiment peroxydé appliqué dans le blanchiment dentaire (composition orale pour le traitement et l'entretien des dents), ayant une meilleure sélectivité vis-à-vis des dents à blanchir.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un système oxydant peroxydé, susceptible d'être utilisé comme un système à libération contrôlée de fonctions peroxyde oxydantes, voire de radicaux libres initiateurs de réactions chimiques.

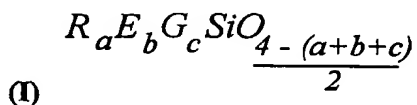
Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé d'obtention du système oxydant peroxydé sus-évoqué, qui soit simple à mettre en œuvre et économique.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de prescrire l'utilisation du système oxydant peroxydé sus-visé, à titre d'agent de blanchiment, d'agent de désinfection, d'agent de nettoyage ou d'agent d'initiation des réactions chimiques.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir une composition dentaire dotée d'un agent de blanchiment efficace, stable et sélectif.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir une composition lessivienne comportant un agent de blanchiment performant, stable et économique.

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne de nouveaux polyorganosiloxanes (POS) comprenant des motifs siloxaniques de formule (I) suivante :



→ dans laquelle :

☐  $a + b + c = 0 \text{ à } 3$

☐  $a, b, c = 0 \text{ à } 3$

☐ R correspond à un ou plusieurs radicaux identiques ou différents, R étant choisi parmi les groupements monovalents hydrocarbonés, de préférence parmi les alkyles linéaires, ramifiés et/ou cycliques et/ou les aryles, et plus préférentiellement encore parmi les alkyles linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et les groupes phényle, xyle et tolyle ;

☐ E correspond à un ou plusieurs substituants fonctionnels identiques ou différents entre eux monovalents, porteurs d'une ou plusieurs fonctions peroxy (-O-O-) Fpo et comprenant éventuellement chacun une ou plusieurs fonctions Fstab stabilisantes de Fpo, identiques ou différentes entre elles et choisies parmi les fonctions susceptibles de se lier par l'intermédiaire de liaisons faibles avec des fonctions Fpo ;

☐ G correspond à un ou plusieurs substituants fonctionnels identiques ou différents entre eux et comportant chacun une ou plusieurs fonctions Fstab stabilisantes de Fpo, identiques ou différentes entre elles et choisies parmi les fonctions susceptibles de se lier par l'intermédiaire de liaisons faibles avec les fonctions Fpo ;

→ avec les conditions selon lesquelles :

(i) la concentration en fonctions [Fpo] exprimée par le ratio

$$\frac{\text{nombre Fpo}}{\text{nombre total d'atomes de silicium dans le POS}}$$

est définie comme suit :

$\Delta$   $0 < [Fpo]$   
 $\Delta$  de préférence  $0,01 \leq [Fpo] \leq 1,0$   
 $\Delta$  et plus préférentiellement encore  $0,1 \leq [Fpo] \leq 0,6$

(ii) la concentration en % molaire en motifs siloxaniques T ( $a + b + c = 1$ ) et/ou Q ( $a + b + c = 0$ ) est définie comme suit :

$$\begin{aligned} \Delta & 0 \leq [T \text{ et/ou } Q] \leq 20 \\ \Delta \text{ de préférence} & 0 \leq [T \text{ et/ou } Q] \leq 10 \\ \Delta \text{ et plus préférentiellement encore,} & 0 \leq [T \text{ et/ou } Q] \leq 8. \end{aligned}$$

Ces nouveaux POS peroxydés permettent de stabiliser la fonction peroxy et de  
 5 contrôler son activité oxydante en réfrénant son activité de production de radicaux  
 libres. En outre, leurs propriétés de blanchiment et de sélectivité vis-à-vis des dents  
 font d'eux des systèmes de blanchiment particulièrement appropriés et efficaces pour  
 des compositions orales dentaires telles que des dentifrices.

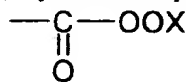
En effet, ces silicones fonctionnalisés par des Fpo peroxy sont doués d'une  
 10 affinité spécifique vis-à-vis des matériaux constitutifs des dents (en particulier de  
 l'hydroxyapatite) de sorte que ce sont des vecteurs sélectifs propres à acheminer les  
 fonctions de blanchiment chimique sur les dents. Il va de soi que cela optimise  
 l'efficacité desdites fonctions. Il s'ensuit qu'il est possible de réduire les doses, ce qui  
 va tout à fait dans le sens de la diminution de l'agressivité de l'agent de blanchiment.

15 De surcroît, ces silicones fonctionnalisés peroxydes sont hydrophobes et ont  
 donc pour avantage de préserver les fonctions Fpo de l'eau, qui est un élément  
 d'instabilité majeur pour celles-ci.

Les nouveaux polyorganosiloxanes peroxydés à fonctions Fpo peuvent être des  
 polymères linéaires et/ou ramifiés et/ou réticulés selon le pourcentage en poids de  
 20 motifs siloxyles DTQ qu'ils comprennent. De préférence, les POS peroxydés selon  
 l'invention comprennent majoritairement des motifs D ( $a + b + c = 2$ ) et plus  
 préférentiellement encore sont linéaires.

Avantageusement, les substituants E des motifs (I) siloxaniques sont identiques,  
 ou différents entre eux sont choisis parmi les groupements hydrocarbonés,  
 25 (cyclo)aliphatiques et/ou aromatiques et/ou hétérocycliques comprenant  
 éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes - de préférence O, N, S, Si-, ces  
 groupements pouvant être éventuellement substitués,

De manière tout aussi avantageuse, Fpo est compris :



➤ soit dans un peroxyde d'acyle :

30 avec X correspondant à H, à R<sup>\*</sup> représentant un radical monovalent  
 hydrocarboné c'est-à-dire comprenant entre autres des atomes d'hydrogène et de  
 carbone-, aliphatique et/ou alicyclique et/ou aromatique et/ou hétérocyclique  
 comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes (N, O, S...), ce radical  
 pouvant être éventuellement substitué, R<sup>\*</sup> pouvant éventuellement répondre à la  
 35 même définition que celle donnée ci-dessus pour R dans la formule (I), à un  
 halogène de préférence le chlore ou à un cation permettant de former un sel

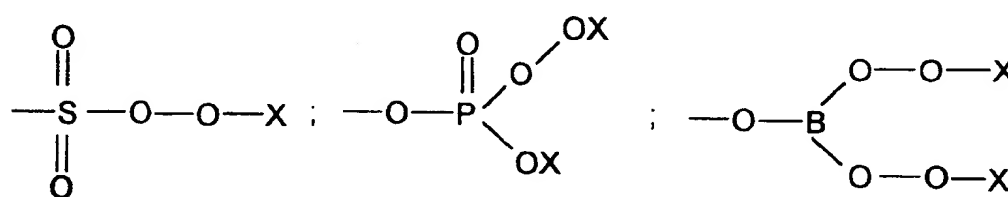
avec l'anion peroxy et choisi de préférence parmi les éléments des colonnes Ia et IIA de la classification périodique,

➤ soit dans un reste peroxyde comportant du soufre, du phosphore de silicium ou du bore comme porteur d'oxygène.

- 5 En d'autres termes, chaque fonction peroxy Fpo appartient à un reste peroxy-carboxylique (acides - esters - halogénures - chlorures - ou sels) ou bien encore un reste peroxyde dérivant de composés comprenant du soufre, du phosphore, du bore ou du silicium.

Il peut s'agir e.g. :

10



avec X tel que ci-dessus

A titre d'exemples de groupements X = alkyles, on peut citer : méthyle, éthyle, propyle, butyle.

- 15 A titre d'exemples de groupements X = cations, on peut citer : Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>...

- 20 Ces restes peroxy-carboxyliques et non carboxyliques sont reliés au silicium de la chaîne du POS par une rotule hydrocarbonée (c'est-à-dire comprenant notamment des atomes de carbone et d'hydrogène), aliphatique et/ou alicyclique et/ou aromatique et/ou hétérocyclique comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes : N, O, S..., éventuellement.

L'ensemble comprenant :

- d'une part, le reste peroxy-carboxylique et/ou le peroxy non carboxyliques,
- et d'autre part, la rotule,

forme le substituant fonctionnel E.

- 25 En pratique, la rotule est, par exemple, du type -alkyl-O-aryle (benzyle), -alkyl anhydride, -alkylimide-aryle (benzyle), entre autres.

- 30 L'action stabilisante avantageuse des Fstab sur les Fpo est une caractéristique préférée des POS fonctionnalisés selon l'invention. Conformément à cette dernière, les Fstab sont localisées sur les substituants fonctionnels (pendants) E et/ou G. Sans que cela ne soit limitatif, il est préférable que les Fstab soient portées au moins par le ou

les E, de façon à être proches des Fpo à stabiliser. Il n'est pas interdit de penser que l'effet stabilisant des Fstab est ainsi amélioré.

Suivant une caractéristique préférée de l'invention, les éventuelles fonctions de stabilisation Fstab des substituants E et/ou G de la formule (I) correspondent à des fonctions pouvant générer des liaisons faibles (liaisons hydrogène, e.g.) avec Fpo, et sélectionnées dans le groupe comprenant :

- les motifs fonctionnels comportant de l'azote et/ou de l'oxygène et/ou du fluor, et/ou du soufre et/ou du phosphore ; les motifs carboxyliques, carboxylates, amides, imides, sulfonamides, hydroxyles, alcoxyles, amines ou organo-fluorés, étant préférés ;
- les motifs cationiques, de préférence ceux comprenant un ou plusieurs ammoniums quaternaires ;
- les motifs chélatants comportant une ou plusieurs fonctions éther et/ou une ou plusieurs fonctions amines, et/ou les motifs chélatants phosphonates et/ou sulfonates.

Les éventuels substituants fonctionnels G comprennent chacun, outre la ou les Fstab, une rotule qui assure la liaison avec la chaîne silicone.

Les rotules des substituants G sont identiques ou différentes entre elles, qui répondent à la même définition que celle donnée supra pour les rotules des substituants E.

Les POS peroxydés faisant l'objet de l'invention peuvent être obtenus :

- soit à partir de chlorosilanes ou d'alcoxysilanes portant les substituants E, de chlorosilanes ou d'alcoxysilanes portant des substituants G et de chlorosilanes ou d'alcoxysilanes portant les substituants R et/ou l'hydrogène, par cohydrolyse, polycondensation et polymérisation des produits hydrolysés en présence de diorganosiloxanes cycliques ou redistribution en présence de polydiorganosiloxanes ...
- soit à partir de polydiorganosiloxanes fonctionnalisés par hydrosilylation de polydiorganosiloxanes hydrogénés à l'aide de précurseurs oléfiniques intégraux ou partiels des substituants fonctionnels E et G.

Au sens du présent exposé, les termes "précurseurs oléfiniques intégraux ou partiels" correspondent respectivement :

- au cas où le précurseur oléfinique est sous forme finale et n'a pas à subir d'autres greffages pour conduire à l'intégralité du substituant qui sera transformé en E ou G après peroxydation (rotule intégrale),

- et au cas où la rotule des substituants E ou G est formée par plusieurs chaînons mis bout à bout et correspondant à des formes intermédiaires de synthèse, le précurseur oléfinique constituant le premier chaînon qui est lié, d'une part, à la chaîne silicone et, d'autre part, au chaînon suivant de la rotule.

5

Sans que cela ne soit limitatif, on préfère conformément à l'invention les POS peroxydés obtenus par hydrosilylation de précurseurs oléfiniques de substituants E et G.

10

Ces réactions d'hydrosilylation peuvent être réalisés à une température de l'ordre de 15 à 200° C, de préférence de l'ordre de 20 à 100° C, en présence d'un catalyseur à base d'un métal du groupe du platine. On peut citer en particulier les dérivés complexes du platine décrits dans les brevets US N° 3 715 334, 3 775 452, 3 814 730, 3 159 601, 3 159 662.

15

Les quantités de catalyseurs platiniques mises en œuvre sont de l'ordre de 1 à 300 parties par million, exprimées en métal par rapport au milieu réactionnel.

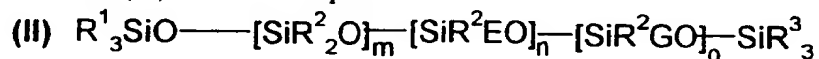
20

Avantageusement, les précurseurs oléfiniques mis en œuvre dans ces hydrosilylations ne comportent pas les fonctions peroxy Fpo, mais leurs formes non péroxygénées F'po ou toutes formes intermédiaires de celles-ci. Il est préférable conformément à l'invention de prévoir une protection des fonctions précurseurs F'po avant l'hydrosilylation.

Les POS greffés par hydrosilylation et porteurs des fonctions précurseurs F'po, sont éventuellement purifiés puis soumis à une oxydation qui permet la transformation des fonctions F'po en fonctions Fpo.

25

Selon une forme préférée de réalisation de l'invention, les POS peroxydés répondent à la formule (II) donnée ci-après :



dans laquelle :

30

R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> représentant indépendamment un hydrogène, un hydroxyle ou un reste monovalent répondant à la même définition que celle donnée pour R supra ;

R<sup>2</sup> représentent indépendamment l'hydrogène, un hydroxyle ou un reste monovalent répondant à la même définition que celle donnée pour R supra ;

35

de préférence

et plus préférentiellement encore

$$2 \leq m + n + o \leq 300$$

$$3 \leq m + n + o \leq 50$$

$$5 \leq m + n + o \leq 20$$

		$0 \leq m \leq 200$
	de préférence	$1 \leq m \leq 100$
	et plus préférentiellement encore	$1 \leq m \leq 10$
5		$0 \leq n \leq 50$
	de préférence	$1 \leq n \leq 10$
	et plus préférentiellement encore	$2 \leq n \leq 4$
		$0 \leq o \leq 50$
10	de préférence	$1 \leq o \leq 10$
	et plus préférentiellement encore	$2 \leq o \leq 4$

De manière plus préférée encore, les polyorganosiloxanes sont caractérisés en ce que :

- 15  $\Delta R^1, R^3 =$  alkyle en  $C_1-C_3$ , de préférence -  $CH_3$   
 $\Delta R^2 =$  alkyle en  $C_1-C_3$ , de préférence -  $CH_3$   
 $\Delta$  le ou les substituants fonctionnels E, comprennent à la fois des fonctions Fpo et Fstab.

En pratique, sans que cela ne soit limitatif, les substituants fonctionnels E des POS peroxydés comprennent chacun une rotule comprenant au moins un motif bicarboxylé et/ou benzoxylé et/ou imide.

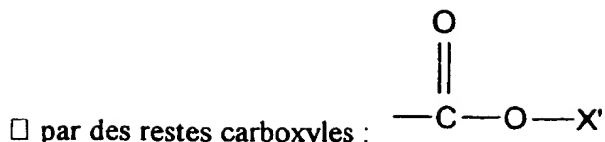
20 Le cas où la ou les rotules du ou des substituants fonctionnels E comprennent au moins un motif bicarboxylique, correspond à une forme préférée de l'invention dans laquelle la fonction Fpo est obtenue à partir d'un anhydride qui se transforme, d'une part, en Fpo et, d'autre part, en fonction carboxylique Fstab de stabilisation de la Fpo voisine.

Les POS peroxydés selon l'invention sont stables et présentent un fort pouvoir blanchissant.

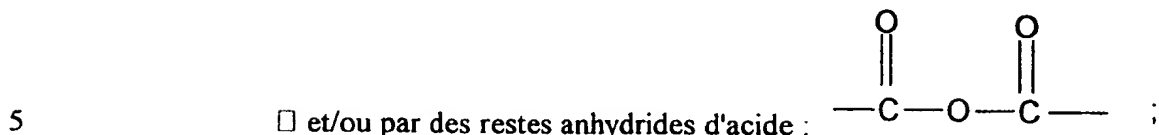
Selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne un procédé de préparation des POS tels que définis ci-dessus. Ce procédé est caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à oxyder les précurseurs polysiloxaniques des POS peroxydés visés. Cette oxydation est effectuée à l'aide d'au moins un oxydant de préférence choisi dans le groupe comprenant :

$H_2O_2$ ,  $O_2$ ,  $O_3$  et leurs mélanges,

35 Ces précurseurs -POS se distinguent des POS peroxydés visés en ce qu'ils comportent une ou plusieurs fonctions F'po, précurseurs de Fpo et constituées :



avec X' répondant à la même définition que celle donnée pour X supra ;



$\square$  et/ou par des restes aldéhydes ;

$\square$  et/ou par des restes comportant du Soufre, du Phosphore, du Silicium ou du Bore ;

10 Ces fonctions esters ou anhydrides des précurseurs - POS peuvent être terminales ou incluses dans un cycle -

Comme cela est indiqué ci-avant, les précurseurs polysiloxaniques à fonctions F'po peuvent être obtenus par cohydrolyse de chlorosilanes et d'alcoxysilanes non fonctionnalisés et de chlorosilanes ou d'alcoxysilanes fonctionnalisés par des substituants E et G. L'étape qui suit la cohydrolyse peut être une polycondensation et  
15 une polymérisation des produits hydrolyse, en présence des diorganosiloxanes cycliques ou une étape de redistribution en présence de polydiorganosiloxanes. Ces synthèses classiques de POS par cohydrolyse / polycondensation / polymérisation ou par cohydrolyse / redistribution sont décrites notamment dans "W. NELL chemistry and technology of silicones. Edition Academic Press .1968 ."

20 Selon une alternative préférée, les produits de départ utilisés peuvent être des polyorganosiloxanes hydrogénés qui peuvent être fonctionnalisés en les faisant réagir selon une réaction d'hydrosilylation (addition avec des précurseurs oléfiniques des substituants E et G). On se reportera supra pour plus de détail sur cette hydrosilylation.

25 Suivant une caractéristique préférée de l'invention, les précurseurs - POS que l'on soumet à une oxydation pour obtenir des POS peroxydés visés sont sélectionnés parmi les POS porteurs de substituants fonctionnels E :

- \* anhydrides
- \* et/ou carboxyles - de préférence benzoyle -
- 30 \* et/ou aldéhydiques - de préférence benzaldéhydiques -
- \* et/ou sulfonyles,
- \* et/ou phosphoryles
- \* et/ou siloxyles

\* et/ou boroxydes.

De manière plus préférée encore, les précurseurs -POS sélectionnés sont :

- 5           ⇒ porteurs de E anhydrides, l'oxydation étant effectuée à l'aide d' $\text{H}_2\text{O}_2$  en présence d'un catalyseur de type base forte, de préférence la potasse,
- ⇒ et/ou porteurs de E carboxyliques - de préférence benzoyles, l'oxydation étant effectuée à l'aide d' $\text{H}_2\text{O}_2$  en présence d'un catalyseur de type acide fort.

10           Conformément à l'invention, il est apparu particulièrement avantageux que les précurseurs - POS présentent avant l'étape d'oxydation permettant de transformer les F'po en Fpo, une pureté molaire  $\geq 90\%$ , de préférence  $\geq 95\%$ .

          En pratique, cette étape de purification est effectuée par toute méthode connue et appropriée comme par exemple la dévolatilisation ou la précipitation fractionnée dans un solvant organique tel que le méthanol.

15           S'agissant plus précisément de l'étape d'oxydation, on a vu que les agents oxydants pouvaient être l'eau oxygénée, l'oxygène, l'ozone et leurs mélanges.

          Dans le cas où l'agent oxydant est constitué par le peroxyde d'hydrogène, le catalyseur employé peut être une base forte, par exemple, une base minérale telle que KOH ou NaOH ou bien encore un acide fort, par exemple, un acide minéral tel que

20            $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou organique tel que  $\text{MeSO}_3\text{H}$ . Les solvants mis en œuvre dans ces cas de figure sont, par exemple, l'acétate d'éthyle ou  $\text{Me SO}_3\text{H}$ .

          Dès lors que l'agent oxydant est l'oxygène, il est envisageable d'employer un catalyseur comprenant du  $\text{Co}^{2+}$ .

25           En pratique, cette étape d'oxydation peut se dérouler à température et à pression ambiante.

          La présente invention a également pour objet les précurseurs POS à fonction précurseur F'po tels que définis ci-dessus. Ces précurseurs POS nouveaux en tant que tels constituent des produits intermédiaires du procédé selon l'invention.

30           Enfin, la présente invention concerne l'utilisation des POS peroxydés tels que définis ci-dessus à titre :

- d'agent de blanchiment,
- et/ou d'agent désinfectant,
- et/ou d'agent nettoyant,
- et/ou d'agent initiateur de polymérisation,
- 35           - et/ou d'agent pour l'époxydation.

          Les POS peroxydés selon l'invention sont particulièrement adaptés comme agent de blanchiment et plus particulièrement encore comme agent de blanchiment des

dents, compte tenu de leurs propriétés de sélectivité vis-à-vis des dents de non-toxicité, de réactivité contrôlée des fonctions peroxydes Fpo (limitation de la production de radicaux libres), de non-toxicité et de haute efficacité à faible dose.

5 D'où il s'ensuit que la présente invention a également pour objet une composition dentaire (par exemple une composition orale) - en particulier dentifrice - caractérisée en ce qu'elle comprend des POS peroxygénés tels que définis ci-dessus à titre d'agent de blanchiment.

10 Sans que cela ne soit limitatif, on peut donner quelques détails qui définissent qualitativement et quantitativement la composition dentaire selon l'invention en indiquant que celle-ci contient :

- des POS peroxygénés  
à raison de 0,1 à 40 % en poids,  
de préférence de 0,1 à 10 % en poids,  
et plus préférentiellement encore de l'ordre de 1 à 5 % en poids ;
- 15 - des abrasifs polissants à raison de 5 à 40 % en poids,  
de préférence de 5 à 35 % en poids, ces abrasifs pouvant être notamment la silice, le carbonate de calcium précipité, le carbonate de magnésium, les phosphates de calcium, les oxydes de titane de zinc ou d'étain, le talc, le kaolin, des particules abrasives comprenant un cœur de matériau calcique,  
20 de préférence en carbonate de calcium et une écorce de produit idrophobe, de préférence un sel d'acide gras et plus préférentiellement encore un stéarate de Na ;
- un ou plusieurs composés fluorés correspondant à une concentration de l'ordre de 0,005 à 2 %, de préférence de 0,1 à 1 % en poids de fluor dans  
25 ladite composition, ces composés fluorés pouvant être en particulier les sels de l'acide monofluorophosphorique notamment ceux de sodium potassium, lithium, calcium, aluminium, et ammonium ou les fluorures de métaux alcalins, de sodium notamment ;
- éventuellement des agents tensio-actifs anioniques, non-ioniques,  
30 amphotères ou zwitterioniques, à raison d'environ 0,1 à 10 %, de préférence d'environ 1 à 5 % du poids de ladite composition ; on peut citer, à titre d'exemple :
  - \* des tensio-actifs anioniques comme les sels de sodium, de magnésium, d'ammonium, d'éthanolamine, des  
35 alkyl sulfates en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> pouvant éventuellement contenir jusqu'à 10 motifs oxyéthylène et ou oxypropylène (laurylsulfate de sodium notamment)

- alkyl sulfoacétates en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> (laurylsulfoacétate de sodium notamment)
- alkyl sulfoacétates en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> (dioctylsulfosuccinate de sodium notamment)
- 5 alkyl sarcosinates en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> (laurylsarcosinate de sodium notamment)
- alkyl phosphates en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> pouvant éventuellement contenir jusqu'à 10 motifs oxyéthylène et ou oxypropylène
- 10 alkyl éther carboxylates en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> contenant jusqu'à 10 motifs oxyéthylène et ou oxypropylène
- les monoglycérides sulfatés...
- \* des agents tensio-actifs non-ioniques comme les esters gras de sorbitan éventuellement polyéthoxylés, les acides gras éthoxylés, les esters de polyéthylèneglycol, ou encore les alcools gras polyéther,
- 15 \* agents tensio-actifs amphotères comme les bétaines, sulfobétaines
- éventuellement de l'eau à raison d'environ 0,1 à 50 %, de préférence environ 0,5 à 40 % du poids de ladite composition
- éventuellement des agents humectants, à raison d'environ 10 à 85 %, de préférence de 10 à 70 % du poids de ladite composition, humectants
- 20 comme le glycérol, le sorbitol, les polyéthylèneglycols, le lactitol, le xylitol ...
- éventuellement des agents épaississants comme certaines silice utilisées à cet effet (TIXOSIL 43<sup>®</sup> commercialisée par RHONE-POULENC...) à raison de 5 à 15 % en poids et/ou des polymères utilisés seuls ou en
- 25 association comme la gomme Xanthane, la gomme guar, les dérivés de la cellulose (Carboxyméthylcellulose, hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, hydroxypropylméthylcellulose...), des polyacrylates réticulés comme les CARBOPOL<sup>®</sup> distribués par GOODRICH, les alginates ou des carraghénanes, de la VISCARIN<sup>®</sup>, à
- 30 raison de 0,1 à 5 % en poids.
- éventuellement des agents thérapeutiques bactéricides, anti-microbiens, anti-plaque, comme le citrate de zinc, les polyphosphates, les guanidines, les bis-biguanides ou autre composé organique thérapeutique cationique,
- éventuellement des agents arômatisants, (essence d'anis, de badiane, de
- 35 menthe, de genièvre, cannelle, girofle, rose, ), des édulcorants, des colorants (chlorophylle), des conservateurs...

La composition dentifrice faisant l'objet de l'invention, peut se présenter :

➤ sous différentes formes (pâtes, gels, crèmes), préparées à l'aide des procédés conventionnels,

➤ et sous divers conditionnements (e.g. mono ou bicompartiment).

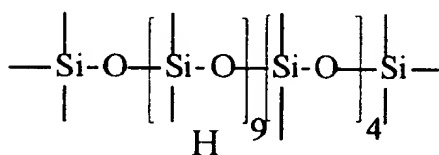
Les POS peroxydés ou peroxygénés selon l'invention ne conviennent pas seulement pour le blanchiment et le nettoyage des dents. En effet, ils se sont avérés tout à fait efficaces à titre d'agents de blanchiment dans des compositions lessiviellles. La présente invention a donc également pour objet des compositions lessiviellles comprenant les POS peroxygénés ou peroxydés selon l'invention tels que définis ci-dessus, à titre d'agents de blanchiment.

La présente sera mieux comprise à l'aide des exemples non-limitatifs qui suivent et qui font également ressortir certains des avantages et les variantes d'exécution de l'invention. On présente dans ces exemples la préparation des POS précurseurs des POS peroxydés selon l'invention, la transformation par oxydation de ces précurseurs en POS peroxydés, et l'évaluation de ces derniers en terme de stabilité au stockage et de pouvoir blanchissant.

## EXEMPLES

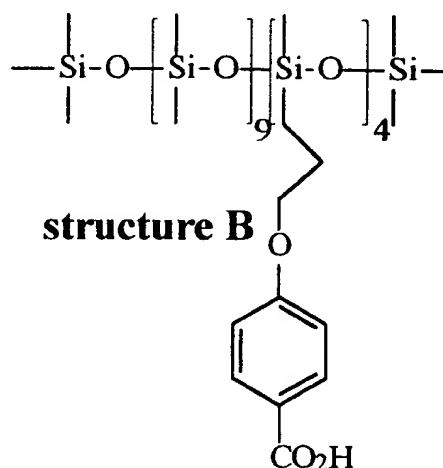
**Exemple 1 : préparation d'un précurseur - POS (B) d'un POS peroxyde selon l'invention, ce précurseur étant un polydiméthylsiloxane à extrémités triméthylsilyles et porteur de substituants fonctionnels de type -propyl-oxy-benzoïque**

huile silicone de départ :



**structure A**

huile silicone finale :



**structure B**

### 1.1. Synthèse de l'acide allyloxybenzoïque

Dans un réacteur de 10 l muni d'un réfrigérant, d'une ampoule de coulée, d'une agitation mécanique, d'une sonde thermomètre et sous ciel d'argon, on charge 500 ml d'eau distillée, 5l d'éthanol absolu et progressivement 450,9 g de potasse (8,02 moles) sous forte agitation (240t/min). Une fois la potasse dissoute, on charge 558,3 g d'acide 4-hydroxy benzoïque (4,04 moles). La masse réactionnelle se trouble puis devient limpide. Le bromure d'allyle (489,0 g soit 4,04 moles) est alors coulé en 2h à température ambiante. Après la coulée, le milieu réactionnel est porté à 80°C pendant 17 heures.

Après retour à la température ambiante, le milieu réactionnel est neutralisé par addition progressive en 1h30 de 1 l d'acide chlorhydrique à 36% (11 moles). Le milieu réactionnel devient laiteux et il est filtré sur fritté n°4 sous vide. On obtient un gâteau de filtration blanc qui est lavé à l'eau (250 ml).

Pour effectuer la purification de l'acide allyloxybenzoïque se trouvant dans le gâteau de filtration, on procède par recristallisation. Dans le réacteur de 10 l, on charge le gâteau de filtration, 5 l d'éthanol absolu et 750 ml d'eau distillée. La masse réactionnelle est portée à reflux (80°C) et on ajoute progressivement de l'eau distillée jusqu'à obtenir une seule phase limpide soit 1,75 l d'eau distillée. La masse réactionnelle est alors transvasée dans un récipient de 10 l qui est refroidi par de la glace. On laisse le milieu se recristalliser pendant 16 h puis on filtre sur fritté n°4 sous vide. Le gâteau est lavé à l'eau distillée (2 l utilisé en trois fois). On obtient des cristaux qui sont séchés sous vide de 200 mmHg et à 70°C.

Le rendement est de 35%.

25

### 1. 2. Protection de l'acide allyloxybenzoïque par un groupement triméthylsilyle :

Dans un tricol de 250 ml muni d'un réfrigérant, d'une agitation mécanique, d'une sonde thermomètre et sous ciel d'argon, on introduit 53,62 g d'acide allyloxybenzoïque préparé en 1.1. (0,3 mole) et on coule en 1 heure 120,58 g d'hexaméthylidisilazane (0,75 mole). Le milieu réactionnel est laissé en contact à 130°C pendant 24 heures. On obtient après retour à température ambiante une solution d'acide allyloxybenzoïque protégé en solution dans l'hexaméthylidisilazane.

Il est possible de purifier le produit protégé par distillation sous vide.

1.3. Hydrosilylation de l'acide allyloxybenzoïque protégé :

Dans un tricol de 250 ml muni d'un réfrigérant, d'une ampoule de coulée, d'une  
5 agitation mécanique, d'une sonde thermomètre et sous ciel d'argon, on introduit  
87,01 g de la solution d'acide protégé obtenue en 1.2 (0,15 mole d'acide protégé) et  
31,0 mg de catalyseur platinique. Le milieu réactionnel est porté à 80°C et mis sous  
agitation. Puis, on coule en 45 minutes sur le milieu réactionnel 35,03 g d'huile de  
structure A (0,13 mole de fonction SiH). Le milieu réactionnel est ensuite laissé en  
10 contact 16 heures. Au cours de ce temps de contact on rajoute 7,5 mg de  
PtCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>.

A 85°C, on ajoute 2% massique de noir de carbone que l'on laisse en contact pendant  
16 heures. Après retour à la température ambiante, on filtre le milieu réactionnel sur  
filtre carton sous pression puis on remet la masse réactionnelle dans un ballon  
15 monocol muni d'un barreau aimanté. On isole le produit par dévolatilisation à 120°C  
sous vide de 1 mmHg.

Le produit ainsi isolé est déprotégé par hydrolyse à l'eau distillée (200 ml) que l'on  
coule sur le produit à déprotéger en 1h15 et chauffe à 90°C 16 heures. Le milieu  
devient blanchâtre. On élimine l'eau à 110°C sous vide de 2 mmHg pendant 4h15. On  
20 obtient alors 58,40 g d'huile hydrosilylée de structure B.

1.4. Purification d'une huile silicone B à fonctions acide benzoïque :

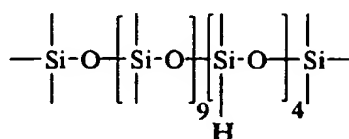
On part d'une huile pure à 92% massique avec 8% massique constitué d'oligomères  
non greffés provenant de l'acide allyloxybenzoïque non greffé ou d'isomères de l'acide  
25 allyloxybenzoïque. Parmi les différentes techniques de purification plusieurs sont  
possibles. La méthode mise en œuvre ici est la précipitation fractionnée. Il s'agit de  
solubiliser l'huile greffée obtenue en 1.3 dans un alcool à chaud. Cet alcool peut être  
plus particulièrement du méthanol. Puis on fait précipiter le polymère par addition  
d'eau de pH basique. L'opération est répétée une autre fois. La troisième opération  
30 consiste à solubiliser à chaud le polymère silicone dans le méthanol puis à ajouter de  
l'eau à pH acide. Le polymère ainsi purifié est chauffé à 115°C sous vide de 20 mmHg  
afin d'éliminer l'eau ou l'alcool résiduel. Le produit est enfin mis à l'étuve à 100°C sous

pression atmosphérique. On obtient un polymère de pureté supérieure à 95% en poids.

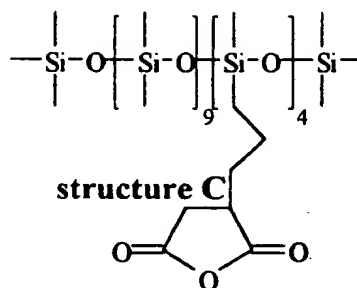
**Exemple 2 : préparation d'un précurseur - POS (C) d'un POS peroxyde selon l'invention, ce précurseur étant un polydiméthylsiloxane à extrémités triméthylsilyles et porteur de substituants fonctionnels de type -propyl-anhydride succinique**

huile silicone de départ :

huile silicone finale :



structure A



structure C

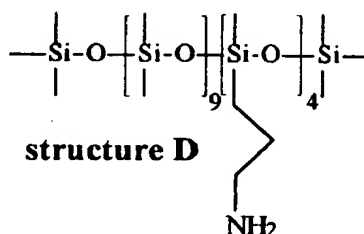
Synthèse de l'huile de silicone C à motifs anhydride succinique :

Dans un tricol de 500 ml muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant, d'une ampoule de coulée, d'une sonde de température et sous balayage d'argon, on introduit 119,53 g d'allylanhydride succinique pur à plus de 99% molaire (0,85 mole) et 44,2 mg de platine de Karstedt à 10% en masse de platine. Le milieu réactionnel est porté à 90°C sous agitation puis on coule 175,53 g, d'huile de structure A (0,66 mole de fonction SiH) en 1h25. Le milieu réactionnel est laissé en contact à 90°C sous agitation pendant 4 heures. On traite ensuite le milieu réactionnel par 2% en poids de noir de carbone à 70°C pendant 4 heures. Après retour à température ambiante, on filtre sur carton sous pression d'azote le milieu réactionnel. Après avoir placé le milieu réactionnel dans un ballon monocol muni d'un barreau aimanté, on isole le polymère silicone greffé en dévolatilisant l'oligomère en excès par chauffage à 180°C sous vide de 2 mmHg. On obtient une huile silicone de structure C et de pureté égale à 94% en poids.

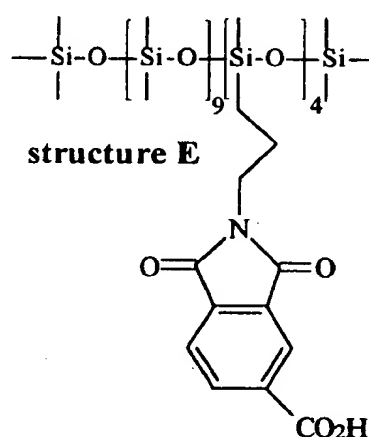
Pour purifier ce produit jusqu'à plus de 99% en poids de pureté, on a dévolatilisé le produit à l'aide d'une pompe à diffusion sous vide de  $10^{-3}$  mmHg en chauffant le polymère de 120 à 160°C pendant 6 heures. On obtient alors un polymère silicone greffé propylanhydride succinique de pureté supérieure à 99% en poids. L'analyse infrarouge montre que l'anhydride n'est pas ouvert lors des traitements décrits dans les exemples.

**Exemple 3 : préparation d'un précurseur - POS (E) d'un POS peroxyde selon l'invention, ce précurseur étant un polydiméthylsiloxane à extrémités triméthylsilyles et porteur de substituants fonctionnels de type -propyl-succinimide- benzoïque**

huile silicone de départ :



huile silicone finale :



### 3.1. Préparation de silicone à fonction amine par coéquilibration :

Dans un tricol muni d'un système de dévolatilisation, d'une agitation mécanique, d'une ampoule de coulée, d'une sonde de température et sous ciel d'argon, on introduit 50 g d'aminopropyldiméthoxyméthylsilane (0,3 mole) et on additionne en 1 heure une quantité de 27,6 g d'eau (1,5 mole). On porte à 110°C et on dévolatilise sous 11 mmHg afin de recueillir la quantité de méthanol de 19,2 g.

Après retour à la température et en ayant remplacé le système de distillation par un réfrigérant, on introduit en plus de 35,1 g de silane hydrolysé précédemment obtenu, 30,5 g d'octaméthyltétrasiloxane (0,1 mole soit 10% en excès), 34,3 g d'une huile silicone courte avec 6 siliciums de formule  $M_2D_4$  et 5,3 g de silicate de potassium à 15% en poids de potasse (80 ppm). Après chauffage à 130°C pendant 6 heures sous

stripping d'azote, on neutralise le mélange réactionnel par addition de 12,3 g d'une solution d'ester silicié d'acide phosphorique à 9 % massique d'acide phosphorique. Suite à la neutralisation, on laisse le milieu en contact pendant 30 minutes à 80°C puis on dévolatilise sous 2 mmHg à 170°C. On obtient 113,5 g d'huile silicone de structure D.

### 3.2. Formation d'un silicone E à fonctions acide et imide

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'une agitation mécanique, d'une ampoule de coulée, d'une sonde thermomètre, d'un système Dien Stark et sous ciel d'argon, on charge 28,8 g d'anhydride trimélique (0,15 mole), et 75 g de toluène et on coule en 1 heure 50,0 g d'huile silicone à fonction amine de structure D (0,15 mole de fonction amine). Le mélange réactionnel est laissé en contact à température ambiante pendant 1 heure puis le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 5 heures au cours du temps on suit l'élimination de l'eau. Après retour à la température ambiante, on filtre sur carton et sous pression le mélange réactionnel. Après avoir placé ce dernier dans un ballon monocol muni d'un barreau aimanté, on dévolatilise le solvant en chauffant à 110°C sous vide de 10 mmHg. On obtient un polymère de structure E pur à 95% en poids.

**EXEMPLE 4 : PREPARATION D'UN PRECURSEUR - POS (F) D'UN POS PEROXYDE SELON L'INVENTION, CE PRECURSEUR ETANT UN POLYDIMETHYLSILOXANE A EXTREMITES TRIMETHYLSILYLES ET PORTEUR DE SUBSTITUANTS FONCTIONNELS DE TYPE AMINOETHYLAMINOPROPYL ( $H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_3-$ ).**

On reproduit l'exemple 3 à la différence près que l'on remplace l'aminopropyldiméthoxyméthylsilane mis en œuvre au point 3.1. pour de l'aminoéthylaminopropyldiméthoxyméthylsilane et on obtient in fine un précurseur - POS ou huile silicone F :

**EXEMPLE 5 : OBTENTION D'UN POS PEROXYDE DANS LEQUEL LES FONCTIONS FPO (-O-O-) DES SUBSTITUANTS E SONT COMPRISES DANS DES RESTES PERACIDES**

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{---C---O---O---H} \end{array}$$

**CARBOXYLIQUES (---C---O---O---H) A PARTIR DU PRECURSEUR POS SELON L'EXEMPLE 2 (RESTES ANHYDRIDES PENDANTS)**

5

### 5.1. Essai

Dans un tube pèse-matière :

- . peser 250 mg d'huile silicone C de l'exemple 2 soit 0,615 mmole de fonctions anhydrides (4 fonctions par polymère)
- . ajouter 0,5 ml d'acétate d'éthyle (AcOEt),
- 10 . peser 45 mg d'eau oxygénée à 70 % soit 0,926 mmole (excès 1,5 équivalent par rapport à la stoechiométrie qui est de 1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par anhydride).
- . introduire 1 goutte de KOH (1N)
- . ajouter un petit barreau magnétique
- . agiter à température ambiante pendant 1 heure.

15

### 5.2. Traitement

- . ajouter 3 ml AcOET
- . transférer dans une petite ampoule à décanter de 50 ml
- . ajouter 3 ml d'eau permutée à 100 g/l de sulfate d'ammonium
- 20 . agiter, laisser décanter, éliminer la phase aqueuse inférieure
- . recommencer l'opération encore 2 fois
- . récupérer la phase organique dans un bécher de 50 ml,
- . ajouter 1 g de MgSO<sub>4</sub> anhydre
- . transférer dans un ballon taré de 50 ml, rincer 2 fois l'ampoule et MgSO<sub>4</sub> par
- 25 1 ml d'ACOEt
- . tirer à sec au Rotavapor, bain à 35° maxi
- . tirer quelques minutes sous vide pompe, à froid (température ambiante)
- . peser le produit obtenu

30

### 5.3. Dosage peroxydes dans l'huile silicone peroxydée

Appareil : METROHM Dosimat 665

#### 5.3.1. Mode opératoire

En erlen de 50 ml :

35

- . peser environ 250 mg d'huile peroxydée
- . ajouter :

- 20 ml de mélange ACIDE ACETIQUE / H<sub>2</sub>O 80/20 et dissoudre
- ou mieux 20 ml d'acide acétique pur, dissoudre, puis ajouter un peu d'eau
- . ajouter 1 spatule (1g) de NaHCO<sub>3</sub> (inertage par CO<sub>2</sub>)
- . ajouter 1 spatule (1g) d'iodure de potassium
- 5 . boucher et mettre à l'obscurité 20 minutes minimum.
- Transférer dans un bécher de 150 ml (forme haute) :
- . rincer avec 50 ml d'eau distillée
- . ajouter de l'acétone (maintient de la solubilité et antimousse)
- . ajouter un barreau magnétique et mettre en place, dosage de l'iode libérée par
- 10 une solution de THIOSULFATE DE SODIUM 0,1 N

### 5.3.2. Calculs

$$\text{Nbde mmoles H}_2\text{O}_2 = \text{Vml} \times \text{CO}_3 \times \text{CO}_2 / \text{COO} \times \text{CO}_1$$

$$\% \text{ poids H}_2\text{O}_2 = \text{Nbde millimoles dosées} \times 34 / 1000$$

$$15 \quad 1 \text{ équivalent H}_2\text{O}_2 = 1 \text{ équivalent R-CO-O-OH}$$

### 5.3.3. Expression des résultats : % poids en équivalent H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

- Etant donné que le précurseur -POS (huile - C -) préparé dans l'exemple 2 comprend les substituants E porteurs chacun d'un anhydride, et que l'on suppose
- 20 que la réaction est totale (rendement d'oxydation = 100 %), alors pour une mole d'huile (- C -), on fait réagir 4 moles d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, soit en % en poids : 1 mole huile (- C -) = 1628 g, pour 4 moles H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 136 g, soit 8,35 % poids d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 5.3.4. Résultat

- 25 La teneur en peracide de l'huile C oxydée est de 6,2 %, soit une oxydation de 6,2 / 8,35 x 100 = 74 %.

## EXEMPLE 6 : OBTENTION D'UN POS PEROXYDE DANS LEQUEL LES FONCTIONS FPO (-O-O-) DES SUBSTITUANTS E SONT COMPRISES DANS DES RESTES PERACIDES

- 30 CARBOXYLIQUES  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ (-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}) \end{array}$  A PARTIR DU PRECURSEUR POS SELON L'EXEMPLE 2 (RESTES ANHYDRIDES PENDANTS)

En ballon de 100 ml, charger :

- . 15 g d'huile C de l'exemple 2 (36,9 mmoles anhydride)
- . 30 g d'acétate d'éthyle
- 35 . 2,7 g d'eau oxygénée 0 70 % (55,6 mmoles (x 1,5))
- . 0,6 ml de KOH N (0,6 mmole)

Mettre un barreau magnétique et agiter. L'exothermie est immédiate, la température atteint 31° C.

Placer un cristalliseur d'eau froide pour ramener à température ambiante

Maintenir 1 heure

- 5 Transvaser en ampoule à décanter de 100 ml, rincer 2 fois le ballon par 10 ml d'AcOEt

Procéder à 8 lavages par 20 ml d'eau permutée à 100 g/l de sulfate d'ammo : la disparition de l'eau oxygénée dans les phases aqueuses est suivie par papier indicateur des peroxydes.

- 10 Sécher sur  $\text{MgSO}_4$  anhydre

Filtrer sur verre fritté

Transvaser dans un ballon de 100 ml, rincer l'ampoule et le fritté

Tirer à sec au rotovapor, bain à 35° maxi.

Sécher sous vide pompe pendant 3 heures à température ambiante.

- 15 Poids obtenu : 15,4 g

Teneur en peracides : 5,46 % (exprimé en  $\text{H}_2\text{O}_2$ )

Oxydation : 65 %

#### EXEMPLE 7 : ETUDE DE LA STABILITE AU STOCKAGE DE POS PEROXYDES SELON L'INVENTION

20

Le POS utilisé est préparé selon la méthodologie donné à l'exemple 6.

Le produit est stocké séché à 5° C et 25° C.

On prélève des échantillons au cours du temps et en dose les peroxydes comme décrit supra en 5.3.

- 25 7.1. Stockage à 5° C de 0 à 30 jours

Les résultats sont donnés par le tableau 1 ci-dessous.

**Tableau 1**

Durée (j)	% Peracides	% oxydation
0	5,72	100,0
2	5,48	95,8
6	5,08	88,8
13	3,82	66,8
22	2,90	50,7
30	1,70	30,0

## 7.2. Stockage à 5 °C, 0, 11 et 22 jours

Les résultats sont donnés par le tableau 2 ci-dessous

5 **Tableau 2**

Durée jours	% peracides 5° C	% oxydation 5° C
0	5,46	100,0
11	4,24	74,1
22	2,85	49,8

**EXEMPLE 8 : OBTENTION D'UN POS PEROXYDE DANS LEQUEL LES FONCTIONS FPO (-O-O-) DES SUBSTITUANTS E SONT COMPRISES DANS DES RESTES PERACIDES**

**CARBOXYLIQUES**  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ (-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}) \end{array}$  A PARTIR DU PRECURSEUR POS SELON L'EXEMPLE 2 (RESTES ANHYDRIDES PENDANTS)

On reproduit l'exemple 5 à la différence près que l'on n'utilise pas de KOH.

Résultats :

. Teneur en équivalent  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 0,59 %

. oxydation : 7 %

15

**EXEMPLE 9 : OBTENTION D'UN POS PEROXYDE DANS LEQUEL LES FONCTIONS FPO (-O-O-) DES SUBSTITUANTS E SONT COMPRISES DANS DES RESTES PERACIDES**

**CARBOXYLIQUES**  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ (-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}) \end{array}$  A PARTIR DU PRECURSEUR POS SELON L'EXEMPLE 2 (RESTES ANHYDRIDES PENDANTS)

On reproduit l'exemple 6 à la différence près que l'on remplace la goutte de KOH par une goutte d' $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85 % dans l'eau).

Résultats :

. Teneur en équivalent  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 1,03 %

. oxydation : 12 %

25

**EXEMPLE 10 : OBTENTION D'UN POS PEROXYDE DANS LEQUEL LES FONCTIONS FPO (-O-O-) DES SUBSTITUANTS E SONT COMPRISES DANS DES RESTES PERACIDES**

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{---C---O---O---H} \end{array}$$

**CARBOXYLIQUES (---C---O---O---H)<sub>A</sub> PARTIR DU PRECURSEUR POS SELON L'EXEMPLE 1 (RESTES BENZOÏQUES PENDANTS)**

5      10.1 Essai

En tube pèse-matière :

- . peser 250 mg d'huile silicone B de l'exemple 1, soit 0,578 mmoles de fonctions acides (4 fonctions par polymère)
- . ajouter 0,5 ml d'acétate d'éthyle (AcOEt),
- 10 . peser 84 mg d'eau oxygénée à 70 % soit 1,729 mmoles (excès 3 équivalents par rapport à la stoechiométrie qui est de 1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par acide).
- . 1 goutte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95 % dans l'eau)
- . ajouter un petit barreau magnétique
- . agiter à température ambiante pendant 2 heures, en présence d'un excès
- 15 MgSO<sub>4</sub> anhydre (> 100 mg).

10.2. Traitement

- . ajouter 3 ml AcOET
- . transférer dans une petite ampoule à décanter de 50 ml
- 20 . ajouter 3 ml d'eau permutée à 100 g/l de sulfate d'ammonium
- . agiter, laisser décanter, éliminer la phase aqueuse inférieure
- . recommencer l'opération encore 2 fois
- . récupérer la phase organique dans un bécher de 50 ml,
- . ajouter 1 g de MgSO<sub>4</sub> anhydre
- 25 . transférer dans un ballon taré de 50 ml, rincer 2 fois l'ampoule et MgSO<sub>4</sub> par 1 ml d'ACOEt
- . tirer à sec au Rotavapor, bain à 35° maxi
- . tirer quelques minutes sous vide pompe, à froid (température ambiante)
- . peser le produit obtenu

30

10.3 Résultat

- . Teneur en peracide : 0,66 %
- . oxydation : 9 %

**EXEMPLE 11 : EVALUATION DU POUVOIR BLANCHISSANT DU POS PEROXYDE DE L'EXEMPLE 6**

5 **11.1 Méthode en développement de détermination du pouvoir blanchissant sur de la poudre d'hydroxyapatite HAP**

11.1.1. Principe

- 10 \* Mesure du pouvoir blanchissant de composés oxydants, sur une poudre d'hydroxyapatite HAP, préalablement encrassée par une solution chaude de thé.
- \* Pouvoir blanchissant quantifié par mesures colorimétriques effectuées sur l'appareil Minolta CR-241.

11.1.2.Appareillage

15 *A - Petits ustensiles*

- \* Papier filtre, « filtration rapide » n°41 de Whatman pour la filtration de la solution de thé et pour la récupération de la poudre encrassée
- \* Papier filtre.GF/C diamètre de 47 mm de Whatman utilisé pour la récupération de la poudre blanchie
- 20 \* Büchner (diamètre de 100 ou 160 mm), fiole à vide de 2 L, pompe à vide ou trompe à eau avec manomètre différentiel, joints en caoutchouc
- \* Pots en polystyrène cristal (transparent), capacité de ~ 40 ml

*B - Appareils*

- 25 \* Colorimètre Minolta CR-241
- \* Agitateur va-et-vient Promax 2020
- \* Etuve (50 à 100 ° C)

*C - Produits*

- 30 \* Eau désionisée
- \* Thé Lipton Yellow, qualité n°1
- \* Poudre d'hydroxyapatite HAP BIO-RAD
- \* Solution ou oxydante

### 11.1.3. Mode opératoire

#### A - Encrassement de la poudre HAP

##### a - Mesure de la blancheur initiale de la poudre

- Une mesure de la blancheur initiale de la poudre HAP est effectuée. Elle s'effectue sur  
5 l'appareil Minolta CR-241. Trois mesures sont faites pour obtenir une valeur moyenne de Lo, ao, bo.

##### b - Décoction du thé, filtration

- Dans un bécher de 1 000 ml, 500 ml d'eau désionisée et 10 sachets de thé découpés  
10 sont introduits ( $C \sim 40\text{g/l}$ ) et portés à  $\sim 80^\circ\text{C}$  sous agitation mécanique (200 tr/min) pendant 90 minutes.

L'agitation et la puissance de chauffe sont arrêtés. Une fois le milieu refroidi à  $\sim 40^\circ\text{C}$  (durée nécessaire =  $\sim 90\text{ min}$ ), il est filtré sous vide.

- Le filtrat (= solution encrassante de thé) est récupéré. Son volume est réajusté à  
15 500 ml avec de l'eau désionisée.

##### c - L'encrassement

7,5 g de poudre HAP sont introduits dans la solution de thé.

L'ensemble est à nouveau porté à  $\sim 80^\circ\text{C}$ , sous agitation pendant 45 minutes.

- 20 Le chauffage et l'agitation sont arrêtés, le milieu refroidit à l'air ambiant (jusqu'à  $\sim 40^\circ\text{C}$ ) avant d'être filtré sous vide.

La poudre est lavée avec trois fois 20 ml d'eau désionisée chaude jusqu'à ce que le filtrat soit incolore.

- 25 Le filtre et la poudre sont placés à l'étuve [ $T = 50\text{-}100^\circ\text{C}$ ] jusqu'à évaporation complète de l'eau.

La poudre récupérée sous forme d'agglomérats est broyée à l'aide d'un mortier et d'un pilon.

Sa nouvelle blancheur est mesurée (Ls, as, bs) au Minolta CR-241.

- 30 B - Blanchiment de la poudre HAP encrassée

6.5 g de solution oxydante (contenant l'équivalent de 0.3 % en  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et 50 mg de poudre HAP encrassée sont transvasés dans un flacon en polystyrène cristal de contenance  $\sim 40\text{ ml}$ .

- 35 Le tout est placé sur l'agitateur va-et-vient PROMAX 2020 pendant le temps souhaité (15 min, 30 min, 1h, 2h, ...) à raison de 250 allers-retours.

Le milieu est ensuite dilué par addition de 20 ml d'éthanol avant d'être filtré.

La poudre est lavée avec trois fois 30 ml d'éthanol.

L'ensemble filtre + poudre blanchie est séché à l'air libre sous hotte.

La nouvelle blancheur de la poudre blanchie peut être mesurée (Lc), et le pouvoir blanchissant de la solution oxydante peut être calculé.

#### 5 11.1.4 Calculs

Le calcul du pouvoir blanchissant du composé oxydant s'effectue à partir de la valeur L donnée par le colorimètre, et obtenue après les différents traitements de la poudre HAP.

L\* représente la clarté de l'échantillon, ses valeurs s'étendent entre 0 et 100.

10 On définit ainsi les différentes valeurs :

\* Lo, clarté initiale avant encrassement.

\* Ls, clarté après encrassement.

\* Lc, clarté après blanchiment.

Le pouvoir blanchissant est calculé comme suit :

15 □ Pouvoir blanchissant :

$$Pb = \frac{Lc - Ls}{Lo - Ls} \times 100$$

11.2 Mesure de la blancheur Lc obtenue dans le test décrit en 11.1 supra, avec le POS peroxydé de l'exemple 6

20 11.2.1. Le blanchiment de la poudre HAP selon le point 11.1.3 B supra est effectué comme suit :

6,5 g de préparation oxydante contenant 300 mg de POS peroxydé selon l'exemple 6 dispersés dans 6,2 g d'eau inversée par agitation manuelle.

et 50 mg de poudre HAP encrassée sont transvasés dans un flacon en polystyrène cristal de contenance 40 mg.

25 On procède ensuite comme indiqué au point 11.1.3. B.

11.2.2 Résultats

**Tableau 3**

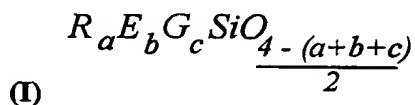
Temps (min)	Lc avec témoin eau	Pb*	Lc avec POS peroxydé	Pb*
0	50	0	50	0
15	49	0	69	45
60	49	0	69	45
120	49	0	70	48

$$* Pb = \frac{Lc - Ls}{Lo - Ls} \times 100$$

30 Ls = 50 et Lo = 92

**REVENDICATIONS :**

1 - Polyorganosiloxanes (POS) comprenant des motifs siloxaniques de formule (I) suivante :



5 → dans laquelle :

☐  $a + b + c = 0$  à 3

☐  $a, b, c = 0$  à 3

10 ☐ R correspond à un ou plusieurs radicaux identiques ou différents, R étant choisi parmi les groupements monovalents hydrocarbonés, de préférence parmi les alkyles linéaires, ramifiés et/ou cycliques et/ou les aryles, et plus préférentiellement encore parmi les alkyles linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et les groupes phényle, xylyle et tolyle ;

15 ☐ E correspond à un ou plusieurs substituants fonctionnels identiques ou différents entre eux, monovalents, porteurs d'une ou plusieurs fonctions peroxy (-O-O-) Fpo, et comportant éventuellement chacun une ou plusieurs fonctions Fstab stabilisantes de Fpo, identiques ou différentes entre elles et choisies parmi les fonctions susceptibles de se lier par l'intermédiaire de liaisons faibles avec les fonctions Fpo ;

20 ☐ G correspond à un ou plusieurs substituants fonctionnels identiques ou différents entre eux et comportant chacun une ou plusieurs fonctions Fstab stabilisantes de Fpo, identiques ou différentes entre elles et choisies parmi les fonctions susceptibles de se lier par l'intermédiaire de liaisons faibles avec les fonctions Fpo ;

→ avec les conditions selon lesquelles :

25 . (i) . la concentration en fonctions [Fpo] exprimée par le ratio

$$\frac{\text{nombre Fpo}}{\text{nombre total d'atomes de silicium dans le POS}}$$

est définie comme suit :

$\Delta$   $0 < [Fpo]$

$\Delta$  de préférence  $0,01 \leq [Fpo] \leq 1,0$

30  $\Delta$  et plus préférentiellement encore  $0,1 \leq [Fpo] \leq 0,6$ .

. (ii) . la concentration en % molaire en motifs siloxaniques T ( $a + b + c = 1$ ) et/ou Q ( $a + b + c = 0$ ) est définie comme suit :

$\Delta$   $0 \leq [T \text{ et/ou } Q] \leq 20$

$\Delta$  de préférence  $0 \leq [T \text{ et/ou } Q] \leq 10$

35

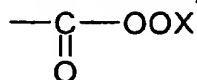
$\Delta$  et plus préférentiellement encore,  $0 \leq [T \text{ et/ou } Q] \leq 8$ .

**2 - Polyorganosiloxanes selon la revendication 1, caractérisé**

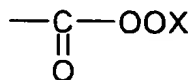
■ en ce que les substituants E des motifs (I) sont identiques ou différents entre eux sont choisis parmi les groupements hydrocarbonés (cyclo)aliphatiques et/ou aromatiques et/ou hétérocycliques comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes - de préférence O, N, S Si-, ces groupements pouvant éventuellement être substitués ;

■ et en ce que Fpo est compris :

➤ soit dans un peroxyde d'acyle



10



➤ soit dans un peroxyde d'acyle :

avec X correspondant à H, représentant un radical monovalent hydrocarboné c'est-à-dire comprenant entre autres des atomes d'hydrogène et de carbone-, aliphatique et/ou alicyclique et/ou aromatique et/ou hétérocyclique comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes (N, O, S...), ce radical pouvant être éventuellement substitué ;

15

$R^x$  pouvant éventuellement répondre à la même définition que celle donnée ci-dessus pour R dans la formule (I), à un halogène de préférence le chlore ou à un cation permettant de former un sel avec l'anion peroxy et choisi de préférence parmi les éléments des colonnes Ia et IIA de la classification périodique,

20

➤ soit dans un reste peroxyde comportant du soufre, du phosphore de silicium ou du bore comme porteur d'oxygène.

**3 - Polyorganosiloxanes selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisés en ce que, dans le ou les substituants G de la formule (I) les Fstab correspondent à des fonctions pouvant générer des liaisons faibles (liaisons hydrogène) avec Fpo, et sélectionnées dans le groupe comprenant :**

25

→ les motifs fonctionnels comportant de l'azote et/ou de l'oxygène et/ou du fluor, et/ou du soufre et/ou du phosphore ; les motifs carboxyliques, carboxylates, amides, imides, sulfonamides, hydroxyles, alcoxyles, amines ou organo-fluorés, étant préférés ;

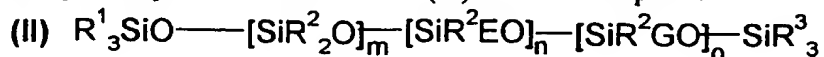
30

→ les motifs cationiques, de préférence ceux comprenant un ou plusieurs ammoniums quaternaires ;

→ les motifs chélatants comportant une ou plusieurs fonctions éther et/ou une ou plusieurs fonctions amines, et/ou les motifs chélatants phosphonates et/ou sulfonates.

35

4 - Polyorganosiloxanes selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule (II) donnée ci-après :



5 dans laquelle :

$R^1, R^3$  représentant indépendamment un hydrogène, un hydroxyle ou un reste monovalent répondant à la même définition que celle donnée pour R supra ;

10  $R^2$  représentent indépendamment l'hydrogène, un hydroxyle ou un reste monovalent répondant à la même définition que celle donnée pour R supra ;

	$2 \leq m + n + o \leq 300$
de préférence	$3 \leq m + n + o \leq 50$
et plus préférentiellement encore	$5 \leq m + n + o \leq 20$

15

	$0 \leq m \leq 200$
de préférence	$1 \leq m \leq 100$
et plus préférentiellement encore	$1 \leq m \leq 10$

20

	$0 \leq n \leq 50$
de préférence	$1 \leq n \leq 10$
et plus préférentiellement encore	$2 \leq n \leq 4$

25

	$0 \leq o \leq 50$
de préférence	$1 \leq o \leq 10$
et plus préférentiellement encore	$2 \leq o \leq 4$

5 - Polyorganosiloxanes selon la revendication 4, caractérisés en ce que :

$\Delta R^1, R^3 =$  alkyle en  $C_1-C_3$ , de préférence -  $CH_3$

$\Delta R^2 =$  alkyle en  $C_1-C_3$ , de préférence -  $CH_3$

30

$\Delta$  le ou les substituants fonctionnels E, comprennent à la fois des fonctions Fpo et Fstab.

6 - Polyorganosiloxanes selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que E comprend, outre la ou les Fpo, au moins un motif bicarboxylé et/ou benzoxyle et/ou imide.

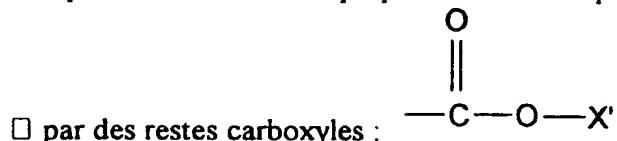
35

7 - Procédé de préparation des POS selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à oxyder des précurseurs

polysiloxaniques des POS selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, à l'aide d'au moins un oxydant de préférence choisi dans le groupe comprenant :

$H_2O_2$ ,  $O_2$ ,  $O_3$  et leurs mélanges,

- 5 ces précurseurs -POS se distinguant des POS peroxydés visés en ce qu'ils comportent une ou plusieurs fonctions F'po précurseurs de Fpo et constituées :



avec X' répondant à la même définition que celle donnée pour X dans la revendication 2 ;

- 10 ☐ et/ou par des restes anhydrides d'acide :  $\begin{array}{c} O \quad O \\ || \quad || \\ -C-O-C- \end{array}$  ;
- ☐ et/ou par des restes aldéhydes ;
- ☐ et/ou par des restes oxydes comportant du Soufre, du Phosphore, du Silicium ou du Bore ;

- 15 **8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les précurseurs - POS que l'on soumet à une oxydation pour obtenir des POS peroxydés visés sont sélectionnés parmi les POS porteurs de substituants fonctionnels E :**

- 20 \* anhydrides  
 \* et/ou carboxyles - de préférence benzoyle -  
 \* et/ou aldéhydiques - de préférence benzaldéhydiques -  
 \* et/ou sulfonyles,  
 \* et/ou phosphoryles,  
 \* et/ou siloxyles  
 \* et/ou boroxydes.

- 25 **9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que les précurseurs -POS sélectionnés sont :**

- ⇒ porteurs de E anhydrides, l'oxydation étant effectuée à l'aide d' $H_2O_2$  en présence d'un catalyseur de type base forte, de préférence la potasse ;
- 30 ⇒ et/ou porteurs de E carboxyliques - de préférence benzoyles-, l'oxydation étant effectuée à l'aide d' $H_2O_2$  en présence d'un catalyseur de type acide fort.

**10** - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on met en œuvre des précurseurs - POS de pureté molaire  $\geq 90\%$ , de préférence  $\geq 95\%$ .

5    **11** - Précurseurs POS tels que définis dans l'une quelconque des revendications 7 à 10.

**12** - Utilisation des POS peroxydés selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et/ou obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10 à titre :

- 10    - d'agent de blanchiment,  
- et/ou d'agent désinfectant,  
- et/ou d'agent nettoyant,  
- et/ou d'agent initiateur de polymérisation,  
- et/ou d'agent pour l'époxydation.

15    **13** - Composition dentaire - en particulier dentifrice - caractérisée en ce qu'elle comprend des POS peroxygénés selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et/ou par le procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, à titre d'agent de blanchiment.

20    **14** - Composition lessivielle caractérisée en ce qu'elle comprend des POS peroxygénés selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et/ou par le procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, à titre d'agent de blanchiment.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No

PCT/FR 99/02984

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08G77/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 897 973 A (DOW CORNING CORP.) 6 June 1962 (1962-06-06) claim 1 page 2, line 39 - line 87	1
A	US 3 726 943 A (JOY J) 10 April 1973 (1973-04-10) claim 1	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 279 (C-517), 1 August 1988 (1988-08-01) & JP 63 057643 A (NIPPON OIL & FATS CO LTD), 12 March 1988 (1988-03-12) abstract	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 January 2000

Date of mailing of the international search report

14/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

In tional Application No

PCT/FR 99/02984

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 897973 A		FR 1250950 A	12-04-1961
US 3726943 A	10-04-1973	NONE	
JP 63057643 A	12-03-1988	JP 1894375 C	26-12-1994
		JP 6017479 B	09-03-1994

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De .de Internationale No

PCT/FR 99/02984

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08G77/38

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 897 973 A (DOW CORNING CORP.) 6 juin 1962 (1962-06-06) revendication 1 page 2, ligne 39 - ligne 87 ---	1
A	US 3 726 943 A (JOY J) 10 avril 1973 (1973-04-10) revendication 1 ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 279 (C-517), 1 août 1988 (1988-08-01) & JP 63 057643 A (NIPPON OIL & FATS CO LTD), 12 mars 1988 (1988-03-12) abrégé -----	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

31 janvier 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/02/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Depijper, R

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De de Internationale No

PCT/FR 99/02984

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 897973 A		FR 1250950 A	12-04-1961
US 3726943 A	10-04-1973	AUCUN	
JP 63057643 A	12-03-1988	JP 1894375 C	26-12-1994
		JP 6017479 B	09-03-1994